

わが国の砒素資源

「カット」三二酸化砒素（亜砒酸）

砒素とは 第V族元素で原子番号33 原子量74.91 質量数75 クラーク数 5×10^{-4} である。灰色と黄色の2同素体があって 前者は安定で六方晶系 後者は不安定で等軸晶系に属する。前者は普通の砒素であり 金属の性質に近い物理的性質をもち 熱の良導体である。熱伝導度は銀の 4.19% (0°C) 電気比抵抗 35×10^{-6} オームcm (20°C) 融点 817°C (36気圧) 沸点 630°C 比重 5.72 比熱 0.083 cal/度g を示す。また 二硫化炭素には溶けない(後者は溶ける)

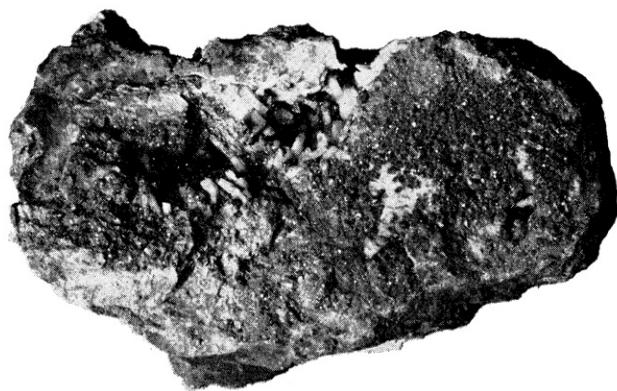
また 化学的性質は燐に似て いっそう金属に近い性質を示す。空气中で強熱すると 青白色の焰をあげて 燃焼し 無水亜砒酸を生ずる。ハロゲン 硫黄とは直接作用する。稀硫酸および低温下での稀硝酸にはほとんど変化せず 塩酸とは空气中で作用し塩化砒素を作る。濃硫酸・稀硝酸と作用して亜砒酸となり 濃硝酸では砒酸となる。

砒素の利用

砒素は 明治末期(1902)ごろから 開発が始められ 1907年には白粉などとして硫化砒素を7.8トン(川内など) 農薬として亜砒酸(乙ヶ淵・瓜谷) 12.3トンを生産している。これより以前 江戸時代に知られていた「石見銀山」と称する毒薬も砒素剤であった。



硫砒鉄鉱 (大分県尾平鉱山産)



スコロド石 (大分県木浦鉱山産)

砒素の化合物中もっとも大きな役割は まず亜砒酸によって果されている。ぞくにいう亜砒酸とは 三二酸化砒素 (As_2O_3 あるいは As_4O_6) のことで 白色を示し 水にわずかに溶け (25°C で 100g の水に 1.2g) 塩酸に溶けて三塩化砒素を アルカリに溶けて亜砒酸塩を作る。はなはだ有毒で 人間に対する致死量は 通常0.06g である。

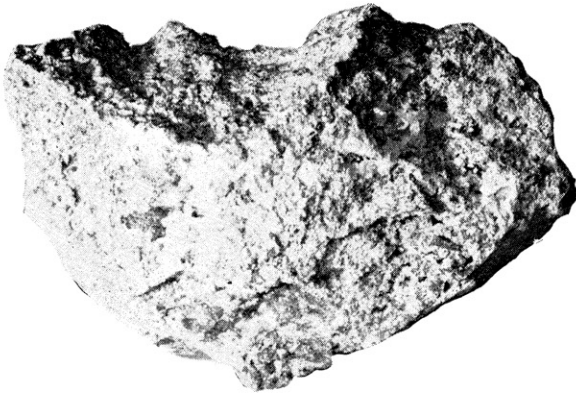
亜砒酸の用途は 次の通りである。

1. 農 薬—殺虫・殺鼠用で 亜砒酸の需要の半分以上を占める
2. ガ ラ ス—ガラスの澄清剤
3. 肥 料—脱硫剤として用いる
4. 薬 品—駆梅毒サルバルサン(606号) マハルゾール用
5. 塗料その他—砒酸水銀等の船底塗料のほか 漁網の処理 ラジオ 蓄電池関係等に用いられる

亜砒酸以外のものとしては 硫化砒素が顔料として また 砒素が小銃弾の硬度を大にするために鉛に混用されている。

生産量

従来 わが国の亜砒酸の生産量は 国内需要量以上でむしろ輸出をしていたが 近来生産が落ち目となっている。たとえば 1957年には 45,548kg輸出したが 1958年には 逆に12kgを輸入している。



雄黄と鶏冠石との共生(群馬県西牧鉱山産)

最近5カ年間の砒鉍精鉍の生産量

| 年 | 生産量(t) | 品位(%) | 含有量(t) | 稼行鉱山 |
|------|--------|-------|--------|--------------------------|
| 1954 | 3,719 | 20.1 | 753 | 松尾・土呂久・尾平・生野・足尾・神岡下の本 |
| 1955 | 5,302 | 21.6 | 1,144 | 松尾・土呂久・生野・足尾・神岡下の本 |
| 1956 | 6,742 | 23.2 | 1,566 | 松尾・土呂久・見立・生野・足尾・神岡下の本 |
| 1957 | 5,295 | 18.9 | 1,002 | 松尾・土呂久・見立・生野・琢美・足尾・神岡下の本 |
| 1958 | 2,288 | 23.9 | 547 | 松尾・土呂久・見立・生野・琢美・足尾・神岡下の本 |

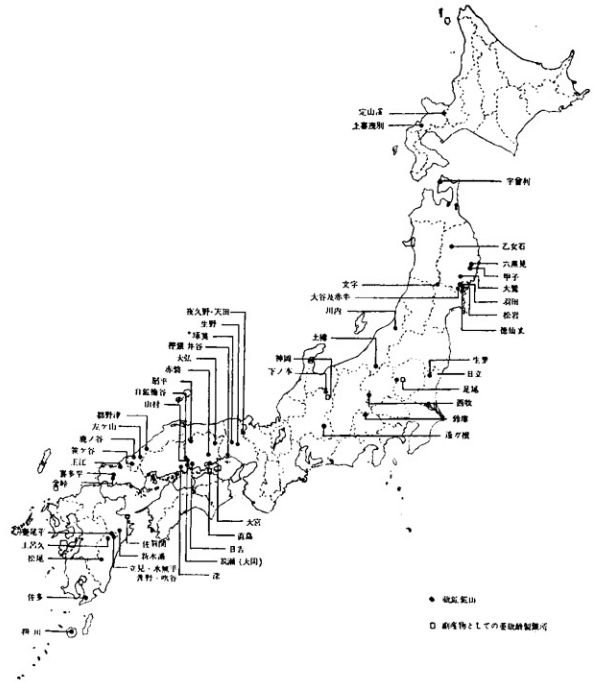
このほかに 精錬の副産物として 煙塵から捕集して回収される亜砒酸も多い。

亜砒酸の産額

| 年 | 粗亜砒酸(kg) | 亜砒酸(kg) |
|------|-----------|-----------|
| 1954 | 763,970 | 1,436,765 |
| 1955 | 877,466 | 1,733,314 |
| 1956 | 742,438 | 1,662,950 |
| 1957 | 1,051,460 | 1,380,240 |
| 1958 | 1,076,140 | 1,539,386 |

わが国の砒鉍鉍床

含砒素鉍物としては 硫砒鉄鉍 (FeAsS , As 46.02%) 雄黄 (As_2S_3 , As 60.9%) 鶏冠石 (AsS_2 , As 70.0%) 自然砒 (As, 100%) 砒鉍鉍 (FeAs_2 , As 72.8%) 砒華 (As_2O_3 , As 75.8%) スコロド石 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, As 32.5%) アル



わが国の砒鉍鉍床分布図

ミナスコロド石 ($(\text{Fe,Al})\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, As 32.5~37.1%) をはじめとして50種以上知られている。わが国の砒鉍資源として扱われてきた鉍石鉍物は 主として硫砒鉄鉍で それに鶏冠石と雄黄が加わっていたが 最近はスコロド石・アルミナスコロド石が 比較的他の鉍石中に含まれていることが多いので これも加っている。

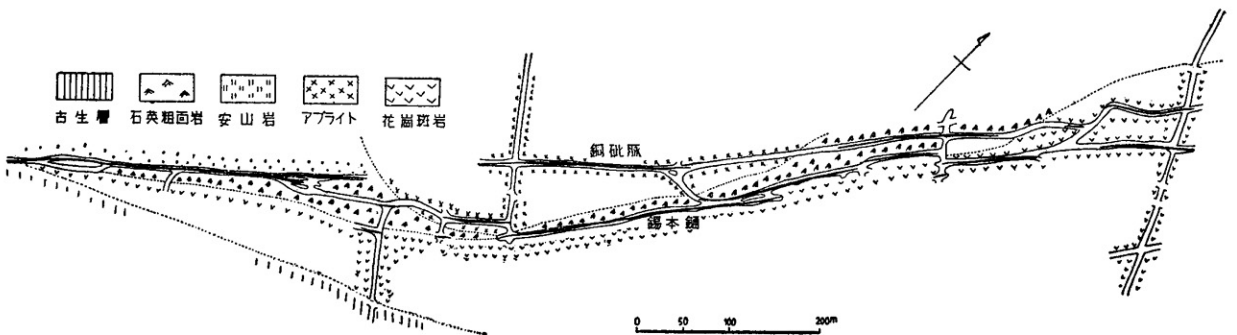
つぎに わが国における硫砒鉄鉍・鶏冠石・雄黄・スコロド石およびアルミナスコロド石の産状を紹介しよう

硫砒鉄鉍

わが国の砒鉍の大半を占める硫砒鉄鉍は 他の鉍石に随伴されて産出し 単独に産出することは少ない。その産状は概して つぎの2つの型にわけられる。

1. 接触交代鉍床

この型の鉍床は 中生代またはそれ以前の石灰岩や石灰質



大分県尾平鉱山の 新大切坑内地質図



農薬砒酸鉛

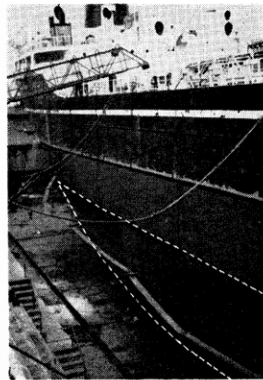
食中毒殺虫剤で葉巻を食害する害虫に有効
とくに果樹・野菜に付着するアオムシ類 シ
ンクイムシ類 ミノムシ類の殺虫に効果があ
る
(東亜農薬KK提供)



船底塗料

砒酸水銀の毒性を利用してカキ・アオノリ等の海藻類が付着するのを
防ぎ 防汚の役目を果たす

(中国塗料KK提供)



点線の部分が 船底塗料を塗布して
あるところ

(中国塗料KK提供)

岩石が 花崗岩類の侵入をうけて生成された灰鉄輝石・珪灰
石・柘榴石等からなるスカム帯に胚胎された接触交代鉱床
であって 硫砒鉄鉱はそのうちの黄銅鉱(笹ヶ谷)・閃亜鉛
鉱(笹ヶ谷)・方鉛鉱(新木浦)・磁硫鉄鉱(北平)・黄鉄
鉱(すべてこの型の鉱床)・錫石(土呂久)・金(六黒見)
などと共生するものである

ときには 鉱床が周辺の粘板岩や砂岩・珪岩の中にも生成
されることがあるので 硫砒鉄鉱はそのような場合にも見ら
れる(笹ヶ谷) これらの鉱床の As の品位は 随伴する
他の鉱種の品位——たとえば銅品位——と相関して変化す
ることが多い 一般に一方の成分が濃集すると 他は少なくな
る傾向をもつ

2. 鉱 脈

高温型の鉱脈が大部分で 第三紀以前の水成岩または火成
岩(宮崎県松尾鉱山の場合 中生代の粘板岩と花崗岩)を母
岩とし おおむね 磁硫鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄銅鉱・
黄鉄鉱を伴う硫砒銅鉱の石英脈である そのうち 黄銅鉱
の多い鉱床(足尾・生野・尾平・琢美・松岩など)では銅鉱
として 金分の多いものは(大鷲・大谷・神岡下の本など)
金鉱として 重石を伴うものは(遠ヶ根)重石鉱として稼行
されてきた 脈石として電気石を伴う例としては尾平鉱山
がある

鶏冠石・雄黄

第三紀岩層を母岩とする比較的浅い所(低圧低温)
で生成された鉱脈に伴うことが多く 輝安鉱(文字)や
辰砂(丹生水銀)を伴う場合もあるが 概して共生する
金属鉱物の種類は少ない。

スコロド石およびアルミナスコロド石

この種の鉱床は しばしば硫砒鉄鉱鉱床の露頭部にみ
られる二次性の鉱床である。また 上喜茂別にみられ
るように 第四紀の褐鉄鉱の沈殿鉱床において 褐鉄鉱
鉱石中に砒素が吸着されたり またその割れ目や空隙中
に濃集して 鉱脈状あるいは鉱染状スコロド石・アルミ
ナスコロド石鉱床がある。

開発のために

砒素原料として採掘する粗鉱の As 品位は 最低5%
位を標準とする。しかし 亜砒酸精練の原鉱としては
精鉱として As 10~25%にする必要がある。なお精練
の際には 含有する硫黄分を利用して自然焙焼ができる
ために S 25%位を含んでいなければならない。したが
って 硫砒鉄鉱の含有硫黄分が不足する場合には 硫
化鉄鉱でそれを補うこともある。鉱石の処理は 随伴
する金属鉱物の少ない場合には手選選鉱を 多い場合に
は浮游選鉱や テーブル選鉱をするのが普通である。

硫砒鉄鉱は すべて亜砒酸原料として焙焼し 塊鉱は
粗製炉(焼釜と称す)で 粉鉱は団鉱にしてから粗製炉
・反射炉・ロータリーキルン・ヘレシヨフ炉などで焙焼
する。それらからでた亜砒酸(三二酸化砒素)を 集煙
室で集めてAs₂O₃ 93~97%の粗製亜砒酸をうる。

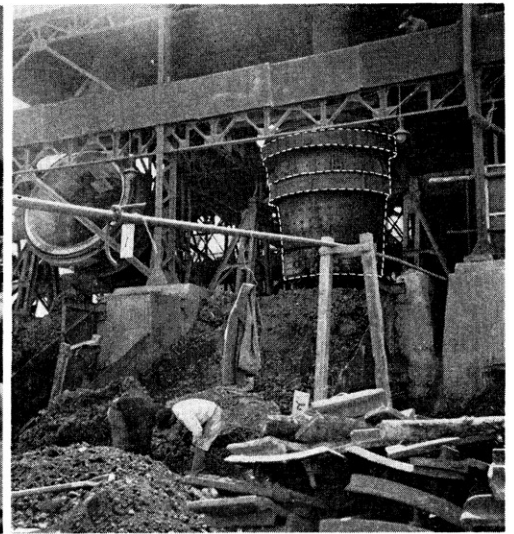
また 操作がきわめて簡単なので 数名程度で焼釜1
つを利用して焙焼し 粗製亜砒酸を採集することもでき
る。鶏冠石を原料とする場合には 低温での熔融製精
を行い硫化砒素が作られる。

(鉱床部 金属課)



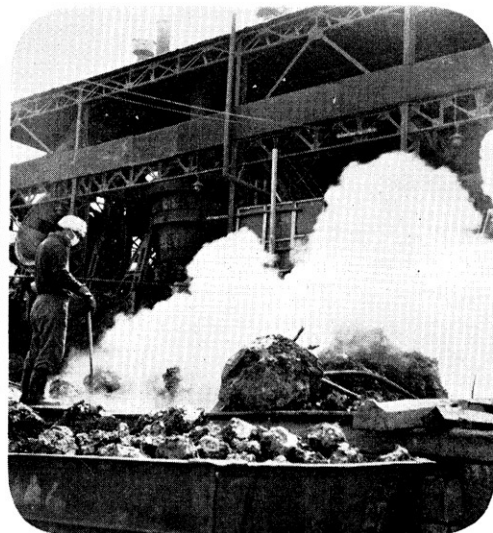
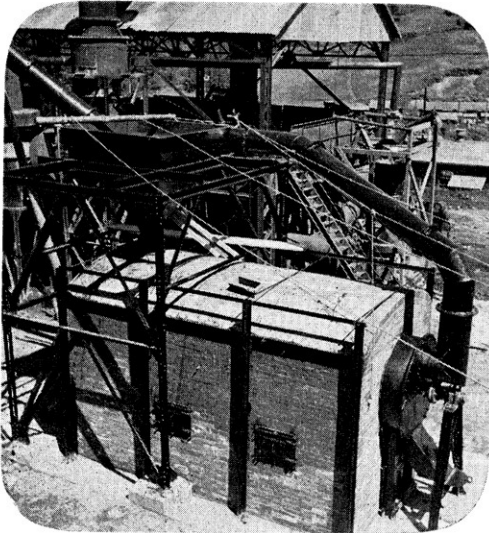
洗淨塔
除塵器
焼結工場
時鉦場

脱砒工場全景(喜茂別鉦山)



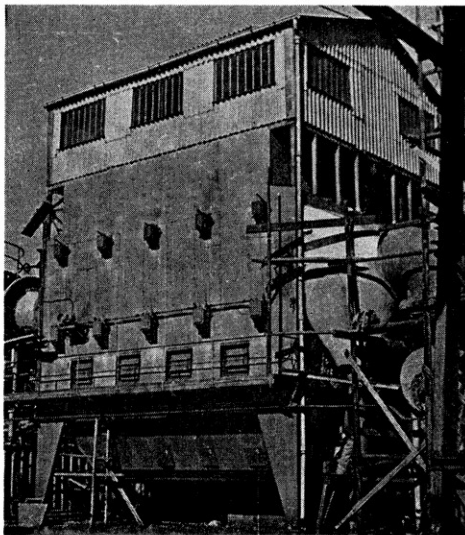
焼結ポット(点線の部分)

ポットの中に鉦石とコークスを入れ脱砒焼結させる

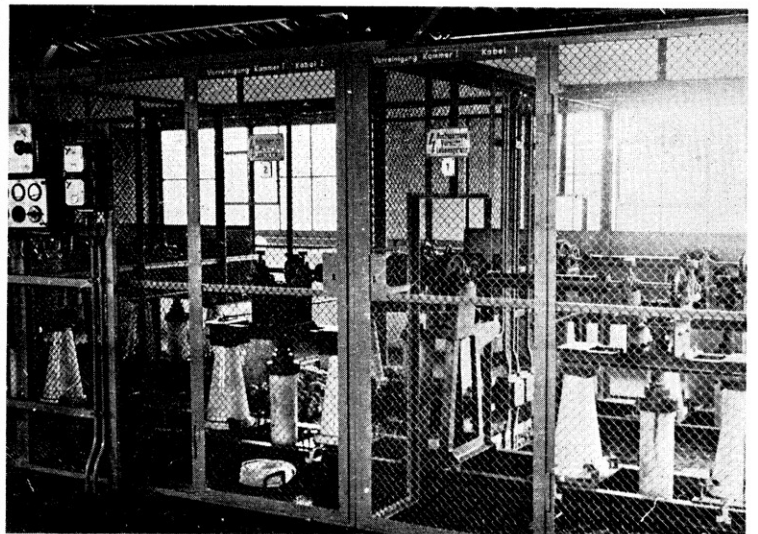


←左…砒素乾燥器
捕集された砒素は乾燥器にはこぼれ乾いた砒素は反射炉で精製亜砒酸になる

←右…焼結鉦のつみこみ
(上掲写真4枚は日鉄鉦業KK提供)



佐賀関製錬所の集煙装置の外観



同左の内部の集煙装置 (日本鉦業KK提供)